

## 溶銑脱燐処理におけるスラグ形成過程

著者	北村 信也
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	61
号	1/2
ページ	17-20
発行年	2006-03-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/40553">http://hdl.handle.net/10097/40553</a>

# 溶銑脱磷処理におけるスラグ形成過程

北村信也

## Slag Formation Process in Hot Metal Dephosphorization

By Shinya KITAMURA

The dissolution rate of solid lime was estimated by fundamental equations obtained previously. In order to apply the equation to industrial operations, the relative velocity between solid lime and liquid slag was assumed by analogy with the process of scrap melting. The calculation suggested that lumpy lime can dissolve into the slag to only a few millimeters from the surface during a 20-min treatment under a hot metal pretreatment condition. As the difference of lime concentration in the molten slag and that at the surface of the solid lime, which is saturated with dicalcium silicate, is not large, solid lime can not dissolve rapidly. In addition to the chemical dissolution considered in this report, the mechanical detachment of the dicalcium silicate phase formed at the lime surface should be considered to improve the model.

(Received December 11, 2005)

**Keywords:** slag formation, hot metal dephosphorization, lime, dissolution, dicalcium-silicate

### 1. はじめに

溶銑予備処理による多段分割精錬が実用化されてからすでに25年近い時間が過ぎたが、この間、様々な技術の変遷を経て、生石灰系フラックスによるトピードカーや溶銑鍋へのフラックスインジェクション方式と転炉方式に集約された。特に、転炉方式は高速処理ができるため生産性が高い、スクラップ配合が可能で酸素ガス比を高められるため熱裕度を阻害しない、脱炭滓リサイクルが容易な上に低塩基度操作のためスラグの有効利用が行い易い、という大きな特徴を有する。しかし、フラックスインジェクション方式では、粉生石灰が酸化鉄又は酸素ガスと同時に同一の場所へ供給されていたのに対して、塊状の生石灰が炉上から投入されるため、さらなる高速化や効率化を図る場合に、その滓化速度が大きな問題となる可能性がある。本レポートでは溶銑脱磷条件での生石灰の滓化挙動について整理した。

### 2. 生石灰の滓化に関する従来知見

固体生石灰の酸化鉄含有スラグへの溶解挙動については古くから研究例がある。Hachtelら<sup>1)</sup>、Oetersら<sup>2)</sup>は、生石灰表面には $(\text{Fe,Ca})\text{O}$ 固溶体と $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が生成し、生石灰表面よりやや離れた位置に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 皮膜が生成すること、及び、 $\text{FeO}$ 濃度が低く $\text{SiO}_2$ 濃度が高いスラグでは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 皮膜が厚く連続的となるため生石灰の溶解を著しく阻害するとされている。最近、藤田ら<sup>3)</sup>は高い $\text{FeO}$ 濃度の溶銑脱磷スラグでも同様の観察結果を報告しており、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 皮膜に $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が固溶している事を見出している。

一方、溶解速度を定量化した例は少なく、特に、動的場での速度式はほとんど見られない。松島ら<sup>4)</sup>は試験用生石灰粉末の成型体を焼成し、それをスラグ中で

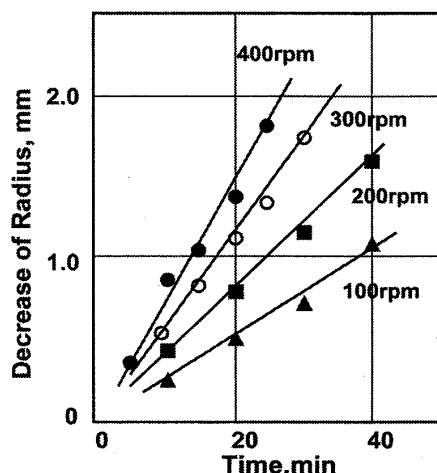


Fig.1 Dissolution rate of solid lime into molten slag, measured by Matsushima et al<sup>4)</sup>.

回転運動させ溶解速度を測定している。その代表的な結果を Fig.1 に示すが、20 分の試験でも溶解量は 1mm 程度に過ぎない。彼らは、この結果を液相側境界層中の物質移動律速として解析し、物質移動係数を  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ cm/s}$  と推定している。また、一連の結果を  $J$  因子で整理し FeO を含むスラグに対して(1)式を得ている。

$$J = \text{St} \times \text{Sc}^{2/3} = 0.384 \times \text{Re}^{-0.31} \dots \dots \dots (1)$$

これを各物性値で書き直すと(2)式となり、相対速度、温度の影響が大きい事がわかる。

$$k = 0.384 \times \rho^{0.36} \times \eta^{-0.36} \times D^{0.67} \times d^{-0.31} \times U^{0.67} \dots \dots \dots (2)$$

Table 1 Parameters used by Matsushima et al.<sup>4)</sup>

Temp. (K)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	D (cm <sup>2</sup> /s)	$\eta$ (poise)
1673	3.15	$2.7 \times 10^{-5}$	1.7

Table 2 Slag compositions of the fundamental experiments.

(mass%)	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>
Matsushima et al. <sup>4)</sup>	20	40	40
Fujita et al. <sup>3)</sup>	40	30	30

ここで、 $k$  は物質移動係数(cm/s)、 $\rho$  はスラグ密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $\eta$  は粘度(poise)、 $D$  はスラグ中拡散係数(cm<sup>2</sup>/s)、 $d$  は代表長さ(cm)、 $U$  は相対速度(cm/s)であり、Table 1 に松島らが用いたスラグ物性値を、Table 2 には基礎実験で用いられたスラグ組成を示す。松島らも組織観察から生石灰表面よりやや離れた位置に  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  皮膜が生成していることを確認しているが、流動の影響で分散溶解するものと新たに生成するものとが、全体的に定常状態になっているものとしている。

佐々木ら<sup>5)</sup>、藤田ら<sup>3)</sup>も同様な実験を行っているが、いずれの場合でも CaO の溶解速度は 0.1mm/min 程度であり、また、佐々木らは CaO/SiO<sub>2</sub> が 1.5 の場合には滓化速度が著しく低下したと記している。さらに、藤田らは Fig.2 に示すように、CaF<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub> を添加することで滓化速度が大幅に増大するとしている。

### 3. 溶鉄脱磷操業での滓化挙動の推定

生石灰の滓化溶解による半径減少速度として松島らの式を用いて(3)式のように記述した場合、 $k$  は(2)式で計算できる。

$$-dr/dt = \{(k \cdot \rho)/(100 \cdot \rho_s)\} \times \Delta(\% \text{CaO}) \dots \dots (3)$$

ここで、 $r$  は生石灰直径(cm)、 $\rho_s$  は生石灰密度(g/cm<sup>3</sup>)、 $\Delta(\% \text{CaO})$  は溶融スラグ中の(CaO)濃度と飽和(CaO)濃度との差である。

本関係式を実機操業へ適用する場合、相対速度を推定する必要がある。溶融スラグに対して相対的に軽い生石灰粒が、ガス攪拌浴においてどの程度の相対速度を持つかは全く知られていない。そこで、比較的近い状態として、溶鉄に対するスクラップ溶解時の研究結果を適用してみた。

磯部ら<sup>6)</sup>は、円柱形のスクラップを溶鉄中で回転させて溶解速度を測定し、その結果を、熱移動と液側境界層内物質移動とを連立させて解析している。代表的な物質移動係数と物性値を松島らの結果と比較して Table 3 に示すが、測定値から推定される境膜厚み( $\delta = D/k$ ; cm)は両試験結果ともオーダー的に一致しており、溶鉄と溶融スラグとの物性値は異なるものの類似した試験結果であると考えられる。さらに、磯部らは 120t 規模でのスクラップ溶解試験結果を解析し 300rpm 程度の回転数で

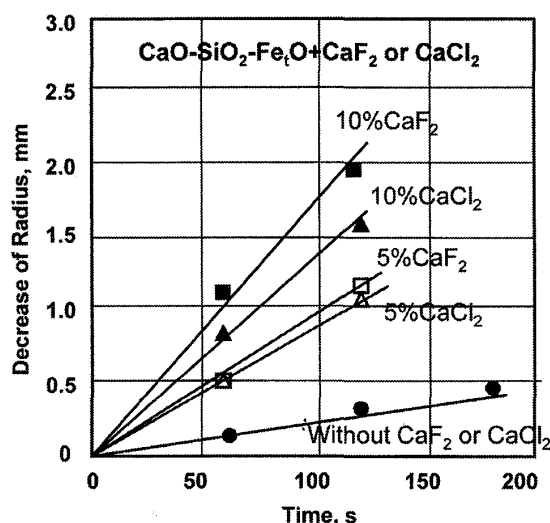


Fig.2 Dissolution rate of solid lime and the effect of CaF<sub>2</sub> or CaCl<sub>2</sub> addition. (after Fujita et al<sup>3)</sup>)

のラボ試験時と同程度の物質移動係数とすることでシミュレーションが可能であるとしている。この条件での相対速度は約 50cm/s に相当するため、ガス攪拌浴において相対的に比重差が小さい固液相が共存している場合の相対速度は 50cm/s 程度と推定することにした。

一方、熔融スラグ中の(CaO)濃度と飽和(CaO)濃度との差 ( $\Delta(\%CaO)$ ) は、表面に  $2CaO \cdot SiO_2$  皮膜が生成することを考慮すると、Fig.3 のように液相スラグ組成と  $2CaO \cdot SiO_2$  とを結ぶ線における  $2CaO \cdot SiO_2$  飽和の液相線との交点と、液相スラグ組成との間の濃度差と考えられる。

Table 3 Various parameters used by lime dissolution experiment and scrap melting experiment.

		Lime Dissolution <sup>4)</sup>		Scrap Melting <sup>6)</sup>	
		BF Slag	BOF Slag	Lab. scale	120t BOF
d	cm	2	2	4	16
$\eta$	Pa·s	0.92	0.17	0.006	0.006
$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	2.79	3.15	7.6	7.6
D	cm <sup>2</sup> /s	5.5E-06	2.7E-05	3.0E-04	3.0E-04
U	cm/s	31.4	31.4	62.8	50
Re		1.9E+01	1.2E+02	3.2E+04	1.0E+05
Sc		6.0E+05	2.0E+04	2.6E+01	2.6E+01
k	cm/s	3.5E-04	1.4E-03	1.9E-02	1.4E-02
$\delta$	cm	1.6E-02	2.0E-02	1.5E-02	2.2E-02

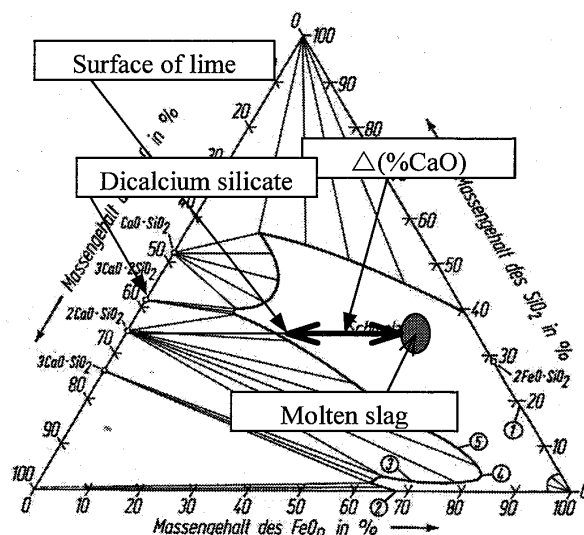


Fig.3 Difference of lime concentration in molten slag and at the surface of solid lime.

以上の仮定に基づき、Fig.4～6 に転炉型溶銑脱磷処理を想定した場合の生石灰滓化速度を計算した結果を示す。Fig.4 は相対速度の影響を示しているが、仮に相対速度がかなり大きいとしても滓化速度は 0.3mm/min 以下に過ぎない。Fig.5 は粘性の影響を示しているが、固液共存スラグになると粘性が急激に大きくなるため溶銑脱磷処理では処理初期を除くと 0.1mm/min 以下の滓化速度である可能性もある。Fig.6 は  $\Delta(\%CaO)$  の依存性を示しているが、 $CaF_2$  や  $CaCl_2$  を添加しない限り  $\Delta(\%CaO)$  は  $CaO/SiO_2$  が 1、 $FeO$  が 20% であっても 10 以下の値であり、当然ながら  $CaO/SiO_2$  が 1.5 を超えれば、ほとんどゼロになる。

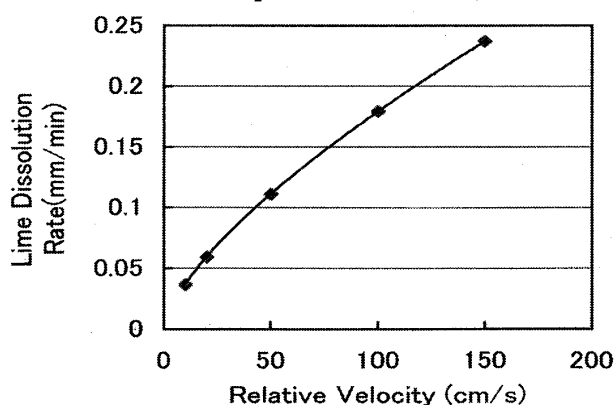


Fig.4 Influence of relative velocity on solid lime dissolution rate.

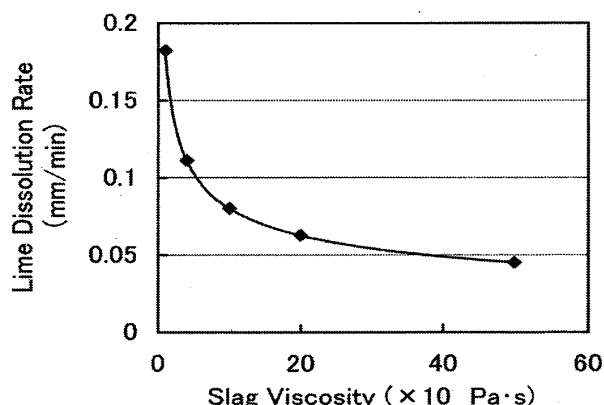


Fig.5 Influence of viscosity on solid lime dissolution rate.

これらのことは、溶銑脱磷処理における滓化速度は極めて小さい事を示唆していると考えられる。滓化が起こりうるのは処理前半で  $2CaO \cdot SiO_2$  飽和組成に接近するまでであり、例えば 20 分の溶銑脱磷処理を実施したとしても、処理開始時に添加した生石灰は表層部の数 mm が熔融滓化するに過ぎないと考えられる。

実操業においては、スラグ量の把握自体が難しい事もあり配合計算値と分析値との差だけで滓化率を評価することができず実態の把握は困難である。他方、実操業では 1.5 よりもはるかに高い塩基度が実績として得られている。これが事実であれば、上記のような滓化機構とは異なる滓化ルートを考える必要があり、例えば、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  皮膜がスラグ内で固相や気泡と接触し機械的に剥離されることで滓化が進む機構や、火点近傍で瞬間的に高い( $\text{FeO}_n$ )濃度のスラグが生成する事による滓化などを考える必要がある。いずれにせよ、溶銑脱磷処理は  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  飽和組成のため生石灰が完全に溶融することはありえず、未滓化石灰として残存するか、又は、何らかの機構で  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相として晶出するかは、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  相には  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  が固溶できる事を考えると、いずれの形態をとるかは脱磷効率に大きな影響を与えると思われる。

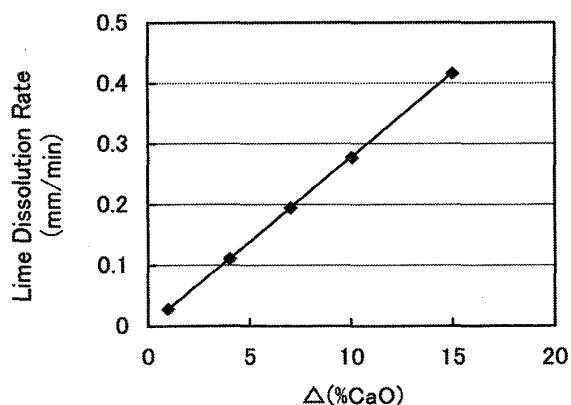


Fig.6 Influence of the concentration difference of lime ( $\Delta(\% \text{CaO})$ ) on solid lime dissolution rate.

#### 4. まとめと提言

溶銑脱磷処理における生石灰の滓化について検討した結果、従来知見から推定される限りにおいて、滓化速度は極めて遅く、例えば 20 分の溶銑脱磷処理を実施したとしても、処理開始時に添加した生石灰は表層部の数 mm が溶融滓化するに過ぎないという結論が得られた。添加した生石灰を有効に利用するためには、ガス攪拌下で粒子が自由に運動できる場での生石灰粒子の滓化挙動調査が必要である。

#### 文献

- (1) L.Hachtel, W.Fix, and G.Tromel : Archiv. Eisenhüttenw., 43(1972), p.361
- (2) F.Oeters and R.Scheel : Archiv. Eisenhüttenw., 45(1974), p.575
- (3) 藤田紘平、伊藤公久 ; 材料とプロセス, 17(2004), p.646
- (4) 松島雅章、矢動丸成行、森克巳、川合保治 ; 鉄と鋼, 62(1976), p.182
- (5) 佐々木直人、小川雄司 ; 材料とプロセス, 15(2002), p.877
- (6) 磯部浩一、前出弘文、小沢浩作、梅沢一誠、斎藤力 ; 鉄と鋼, 76(1990), p.2033